

Zur Befreiung von Ausgangsmaterial, dem α -Naphthoyl-1-anthrachinon²⁰⁾, muß das Oxanthronyl mehrmals aus siedendem Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist daher geringer als bei den anderen Oxanthronylen (Schmp. 198—199°).

0.0443 g Sbst.: 0.1342 g CO₂ (Wasserbestimmung verunglückt).

$C_{25}H_{15}O_3$ (363.25). Ber. C 82.62. Gef. C 82.64.

Titration: 0.0226 g Subst. in 30.00 ccm Nitro-benzol verbrauchten beim 1. Versuche 0.015072 g Brom in 3.96 ccm Nitro-benzol, beim 2. Versuche 0.01534 g Brom in 4.03 ccm Nitro-benzol. Das sind im 1. Versuche auf 1 Mol. Oxanthronyl 3.03, im 2. Versuche 3.08 At. Brom.

Die Klasse der innerkomplexen Hydroketylen ist weder auf die aroylierten Oxanthronyle, noch überhaupt auf die Anthracen-Reihe beschränkt. Das Carbonyl kann auch anderen als Aroyl-Resten angehören und das Auftreten von Hydroketylen ist von uns auch in der Naphthalin-Reihe festgestellt. Wir sind im Begriffe, die Versuche auch auf die Benzol-Reihe auszudehnen.

247. A. Schönberg und K. T. Keller: Benzilsäure-Umlagerung in der Kälte und unter Luftabschluß. Über die Ursache der Radikal-Wanderung bei der Benzilsäure-Umlagerung.

(VII. Mitteilung über *o*-Chinone und 1,2-Diketone.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

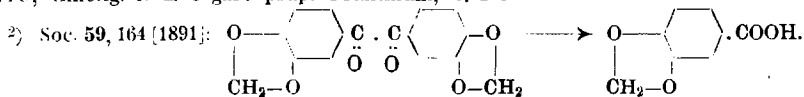
(Eingegangen am 27. April 1923.)

Benzilsäure wird aus Benzil — vergl. die gebräuchlichen Präparatenbücher¹⁾ — dadurch erhalten, daß man Benzil der Alkalischmelze unterwirft oder mit alkohol. Alkali in der Hitze behandelt. Man erhält neben Benzilsäure auch Benzoesäure, und zwar schwankt häufig das Mengenverhältnis beider Säuren bei Versuchen, die scheinbar unter gleichen Bedingungen angestellt wurden, zueinander sehr. Bei substituierten Benzilen erhält man häufig nach den oben erwähnten Methoden überhaupt keine Benzilsäuren, sondern nur Benzoesäuren; so liefert nach F. M. Perkin²⁾ Piperil nur Piperonylsäure, aber keine Piperilsäure, und *p, p'*-Diäthoxybenzil nach unserer Erfahrung praktisch ausschließlich *p*-Äthoxybenzoesäure.

Es ergab sich, daß die Menge der gebildeten Benzoesäure bei der Behandlung von Benzil mit Alkali in der Hitze — sie entsteht durch Oxydation, wie die Gleichung: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O + O = 2 C_6H_5 \cdot COOH$

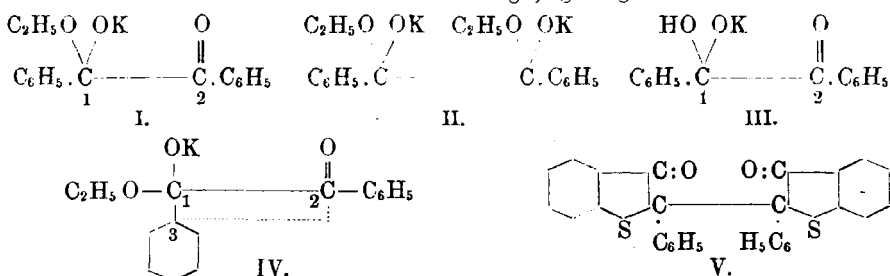
²⁰⁾ Scholl und Seer, B. 55, 117 [1922]. Zur Erhöhung der Ausbeute an diesem Keton dürfte sich wohl auch hier empfehlen, die Menge des Aluminiumchlorids zu verdoppeln.

¹⁾ L. Vanino, Handb. d. Präp.-Chemie II, S. 552 [1914]; H. Erdmann, Präparatenkunde, S. 225; E. Fischer, Anleitg. z. Darst. organ. Präp., 8. Aufl., S. 36; Henle, Anleitg. f. d. organ. präp. Praktikum, S. 143.



zeigt — abhängig ist von der mehr oder minder großen Zufuhr von Luft-Sauerstoff während der Behandlung; es zeigte sich, daß man die Bildung von Benzoesäure bei der Benzilsäure-Darstellung vollkommen vermeiden kann, wenn man unter Luft-Abschluß und in der Kälte die Umlagerung vornimmt: Benzil in Äther wird mit Kaliumalkoholat oder Ätzalkali in wenig Alkohol versetzt, das Reaktionsgefäß verschlossen, sein Inhalt nach 12 Std. mit wenig Wasser ausgeschüttelt, aus welchem man nach Ansäuern Benzilsäure, frei von Benzoesäure, in fast quantitativer Ausbeute erhält. (Mit Ätzkali erfolgt die Umlagerung nicht ganz so schnell und in nicht ganz so guter Ausbeute wie mit Alkoholat.) Diese Methode scheint uns den üblichen überlegen, besonders für die Darstellung substituierter Benzilsäuren hat sie sich bewährt. Es erfolgt z. B. glatt die Bildung der *p, p'*-Diäthoxy-benzilsäure aus *p, p'*-Diäthoxy-benzil, die, wie oben erwähnt, in der Hitze bei Gegenwart von Luft-Sauerstoff nicht erfolgt.

Theorie und Mechanismus der Benzilsäure-Umlagerung sind in letzter Zeit von verschiedenen Seiten³⁾ untersucht worden. Als Zwischenprodukt der Benzilsäure-Umlagerung wird eine Verbindung angenommen, die durch Aufrichtung entweder einer oder beider Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff durch Addition von Alkali oder Alkoholat entsteht. In den üblichen experimentellen Vorschriften zur Bildung von Benzilsäure aus Benzil werden zur Umlagerung von 1 Mol. Benzil mehr als 2 Mol. Alkali oder Alkoholat angewandt. Wir fragten uns, wieviel Benzil durch ein Mol. Alkoholat umgelagert wird. Es ergab sich, daß unter den im Versuchssteil angegebenen Bedingungen 1 Mol. Benzil durch 1 Mol. Kaliumalkoholat in 2 Std. in eine alkali-haltige Verbindung überführt wurde, die beim Zersetzen mit wäßriger Säure 85% der Theorie Benzilsäure lieferte. Dieser Versuch scheint uns zu beweisen, daß das Zwischenprodukt der Benzilsäure-Umlagerung nicht das Benzil-dialkoholat (II), sondern das Benzil-monoalkoholat (I), resp. — wenn man die Umlagerung durch Einwirkung von Ätzalkali herbeiführt — das Kaliumsalz des Benzil-monohydrates (III) ist. Zu ähnlichem Resultat ist auf Grund anderer Versuche G. Scheuing⁴⁾ gelangt.



Über die Formel des Zwischenproduktes der Benzilsäure-Umlagerung ist häufig diskutiert worden, sehr viel weniger über die Ursache der Radikal-Wanderung bei der Benzilsäure-Umlagerung. Wir erblicken die

³⁾ Erlenmeyer jr., A. 316, 83 [1901]; Tiffeneau, Rev. gén. 1907, 585; Schröter, B. 42, 2344 [1909]; Michael, Am. Soc. 42, 812 [1920]; Nicolet und Pelc, Am. Soc. 43, 935 [1921]; Lachmann, Am. Soc. 44, 330 [1922]; H. Staudinger und A. Binkert, Helv. 5, 703 [1922]; Scheuing, B. 56, 252 [1923].

⁴⁾ B. 56, 252 [1923].

Ursache der Radikal-Wanderung in der Tatsache, daß das Benzil-monoalkoholat (I) und das Kaliumsalz des Benzil-monohydrates (III) dadurch charakterisiert sind, daß sie je ein valenz-übersättigtes Kohlenstoffatom (1) und ein valenz-untersättigtes Kohlenstoffatom (2) besitzen. Denn die Radikale $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OK}^5$, $-\text{OC}_2\text{H}_5^6$ resp. $-\text{OH}$ und $\text{C}(:\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ verbrauchen viel Valenz: die Kohlenstoffatome (1) müssen also valenz-übersättigt sein. Dagegen sind die Kohlenstoffatome (2) valenz-untersättigt: die Bindung des Carbonyl-Sauerstoffatoms an das Kohlenstoffatom verbraucht weniger Valenz, als zwei normalen Bindungen entspricht, und der Valenzverbrauch der Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OK}) \dots$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{OK}) \dots$ muß aus den oben erwähnten Gründen gering sein.

Da im Benzil-monoalkoholat (I) das Zentralkohlenstoffatom (1) valenz-übersättigt, dagegen das Zentralkohlenstoffatom (2) valenz-untersättigt ist, müssen von letzterem und dem Kohlenstoffatom (3) starke Partialvalenzen ausgehen, die sich gegenseitig absättigen (IV).

In dem Benzil-monoalkoholat (I) und dem Kaliumsalz des Benzil-monohydrates (III) herrschen also abnorme Spannungsverhältnisse, die zur Stabilisierung unter Radikal-Wanderung drängen.

Beschreibung der Versuche.

Präparative Darstellung der Benzilsäure.

Hierzu hat sich folgende Methode als die geeignetste erwiesen: 1.7 g fein pulverisiertes käufliches Stangen-Ätznatron (3 Mol.) wurden mit 15 ccm 97-proz. Alkohol übergossen und unter Umschütteln 4 Stdn. sich selbst überlassen, dann wurde von geringen Mengen Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat in eine Lösung von 3 g Benzil (1 Mol.) in 35 ccm Äther, welche sich in einem 50-ccm-Kolben befand, eingetragen. Darauf wurde bis zum Rand mit Äther aufgefüllt, verschlossen und durchgeschüttelt. Nach 12 Stdn. wurde der Inhalt des Kolbens mit 25 ccm Wasser kräftig ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht im Scheidetrichter isoliert, zur Reinigung mit wenig Äther durchgeschüttelt, dann die wäßrige Schicht getrennt, auf 100° erwärmt, um Äther und Alkohol zu verjagen, und nach Erkalten angesäuert. Es fiel die Benzilsäure mit einer Ausbeute von 94% d. Th. in sehr großer Reinheit, frei von Benzoessäure. Sie zeigte schon den richtigen Schmelzpunkt.

0.4189 g Roh-Säure verbrauchten 18.27 n_{10}° -NaOH. Ber. 18.37 n_{10}° -NaOH.

Eine fast quantitative Ausbeute wird bei Anwendung von Kaliumalkoholat — statt Ätznatron — erzielt; als nachteilig ist zu bemerken, daß Kaliumalkoholat teurer ist als Ätznatron.

10 g Benzil (1 Mol.) wurden in einem 250-ccm-Kolben in 200 ccm absol. Äther gelöst, 4 g Kalium (2 At.), gelöst in 40 ccm 97-proz. Alkohol, hinzugefügt, und das Gefäß mit Äther aufgefüllt und verschlossen. Nach 12 Stdn. wurde der Inhalt des Kolbens, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Die erhaltene Benzilsäure erwies sich als vollkommen frei von Benzoessäure.

⁵⁾ vergl. W. Schlenk, B. 46, 2853 [1913].

⁶⁾ Auch die Beobachtungen von H. Wietand, B. 44, 2550 [1911], sprechen für einen starken Valenzverbrauch der Äther-Gruppe. Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß diejenige Verbindung, die man erhält, wenn im 2,2'-Diphenyl-thio-indigweiß (V), vergl. Kalb und Baeyer, B. 46, 3882 [1913], die Schwefel- durch Sauerstoffatome ersetzt werden, wie das 2,2'-Diphenyl-thio-indigweiß selbst, zu Dissoziation neigt. Wir behalten uns eine experimentelle Nachprüfung dieser Annahme vor.

Nach dieser Methode wurde auch aus Anisil und *p*-Tolil die *p*, *p'*-Dimethoxy-benzilsäure und die *p*, *p'*-Dimethyl-benzilsäure dargestellt (Ausbeuten: über 90% d. Th.).

Umlagerung des Benzils in Benzilsäure durch Einwirkung von einem Mol. Kaliumalkoholat auf ein Mol. Benzil.

10 g Benzil (1 Mol.) wurden in einem 250-ccm-Kolben in 200 ccm absol. Äther gelöst, und eine Lösung von 2 g Kalium (1 At.) in 20 ccm 97-proz. Alkohol hinzugegeben. Der Kolben wurde mit Äther aufgefüllt, verschlossen und durchgeschüttelt, sein Inhalt nach 12 Stdn., wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute: 90% d. Th. Die Roh-Säure war schon von sehr großer Reinheit und zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

1.7527 g Roh-Säure verbrauchten 76.35 ccm n_{10}° -NaOH. Ber. 76.84 ccm n_{10}° -NaOH.

Ein gleicher Versuch, der nach 2 Stdn. bereits aufgearbeitet wurde, lieferte Benzilsäure in einer Ausbeute von 85% der Theorie.

2,2'-Dimethoxy-benzilsäure: 10 g 2,2'-Dimethoxy-benzil⁷⁾ wurden in einem 250-ccm-Kolben in 200 ccm Äther gelöst und mit einer Kalium-äthylat-Lösung, hergestellt durch Lösen von 4.4 g Kalium in 40 ccm 90-proz. Alkohol versetzt. Darauf wurde der Kolben mit Äther bis zum Rand aufgefüllt, verschlossen und 12 Stdn. sich selbst überlassen. Dann wurde der Inhalt mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, und die wäßrige Schicht im Scheidetrichter isoliert, mit Äther ausgeschüttelt und auf 100° erwärmt. Nach Erkalten wurde angesäuert, wobei sich die 2,2'-Dimethoxy-benzilsäure abschied. Zur Reinigung wurde sie in Benzol gelöst, und die Lösung bei ca. 30° bis zur Trübung mit Ligroin (Sdp. 40—50°) versetzt. Es schieden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln vom Schnmp. 160° ab, die in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Chloroform leicht löslich sind, wenig in Ligroin, schwer in heißem Wasser. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit olivgrüner Farbe.

0.1830 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.0916 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₅. Ber. C 66.67, H 5.56. Gef. C 66.76, H 5.60.

4,4'-Diäthoxy-benzilsäure: 3 g 4,4'-Diäthoxy-benzil⁸⁾ wurden in einem 100-ccm-Kolben mit 80 ccm Äther übergossen und eine Lösung von 0.4 g Kalium in 5 ccm 97-proz. Alkohol hinzugefügt. Der Kolben wurde bis zum Rand mit Äther aufgefüllt, verschlossen und durchgeschüttelt. Nach 4 Tagen wurde sein Inhalt mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht isoliert, mit Äther ausgeschüttelt und auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein öliges Niederschlag aus, der beim Stehen krystallinisch erstarrte. Er wurde mit 5-proz. Soda-Lösung in der Kälte behandelt, der Soda-Auszug angesäuert, der zuerst ölige, dann krystalline Niederschlag abfiltriert und nach sorgfältigem Trocknen in Toluol gelöst. Als die Toluol-Lösung bei Zimmertemperatur bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin (Sdp. 40—50°) versetzt wurde, begann nach einiger Zeit Krystallabscheidung. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, mußte die Säure mehrmals dem beschriebenen Reinigungsprozeß unterworfen werden. Die 4,4'-Diäthoxy-benzilsäure krystallisiert aus einer Toluol-Ligroin-Lösung in farblosen Nadeln vom Schnmp. 99°, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe lösen. Ausbeute: 0.6 g analysenreines Produkt.

0.2317 g Sbst. verbrauchten 36.56 ccm n_{50}° -NaOH. Ber. 36.65 ccm n_{50}° -NaOH.

0.1695 g Sbst.: 0.4250 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₅. Ber. C 68.35, H 6.33. Gef. C 68.40, H 6.60.

⁷⁾ Darstellung: Schönberg und Kraemer, B. 55, 1184 [1922].

⁸⁾ Darstellung: Schönberg und Kraemer, B. 55, 1186 [1922].

Von anderer Seite⁹⁾ soll die 4,4'-Diäthoxy-benzilsäure bei der Einwirkung von Alkali auf 4,4'-Diäthoxy-benzil nach Liebig¹⁰⁾ — also ohne Luft-Abschluß — erhalten worden sein. Sie soll sich mit roter Farbe in Schwefelsäure auflösen. Ihr wird der Schmp. 202° nach vorhergehender Braunfärbung zugeteilt. Vielleicht hat — Analysenangaben fehlen — *p*-Äthoxy-benzoesäure vorgelegen (Schmp. 195–196° unter Zersetzung), die mit geringen Mengen 4,4'-Diäthoxy-benzilsäure verunreinigt war und sich daher unter Halochromie-Erscheinung in konz. Schwefelsäure auflöste.

3,3'-Dimethoxy-benzilsäure: 3,3'-Dimethoxy-benzilsäure aus 3,3'-Dimethoxy-benzil¹¹⁾, wie 2,2-Dimethoxy-benzilsäure aus 2,2'-Dimethoxy-benzil (s. o.). Reinigung, wie beim *o*-Isomeren. Farblose Nadeln, Schmp. 105°. Schwefelsäure-Reaktion: blaßgrün, beim Erwärmen: tief laubgrün. Löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser.

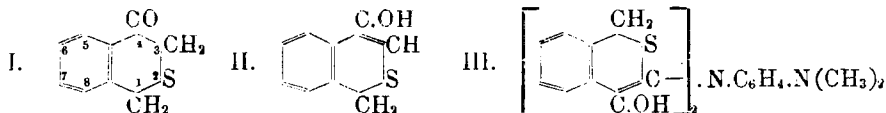
0.1861 g Stbst.: 0.4558 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₅. Ber. C 66.67, H 5.56. Gef. C 66.82, H 5.82.

248. Rudolf Lesser und Alice Mehrländer†¹⁾: Über das Homo-β-oxy-thionaphthen (4-Keto-iso-thiochroman).

(Eingegangen am 27. April 1923.)

Von schwefel-haltigen Verbindungen, die den Schwefel als einziges Heteroatom in naphthalin-ähnlichen Ringen enthalten, sind bisher nur wenige bekannt geworden, nämlich das von v. Braun und Trümpler entdeckte Thiochroman²⁾ und das Thiocumarin von Chmielewsky und Friedländer³⁾. Gemeinsam ist diesen beiden Körpern, daß sich das S-Atom in der α-Stellung befindet, daß sie also einem Tetrahydro-chinolin entsprechen, in dem die Imidgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Verbindungen, in denen das S-Atom in der β-Stellung steht, die vom Tetrahydro-iso-chinolin abgeleitet werden können, sind noch nicht dargestellt worden. Es schien nun von Interesse, die Synthese des Homologen des bekannten β-Oxy-thionaphthens, das aus letzterem durch Einschiebung einer Methylengruppe zwischen das S-Atom und den Benzolkern unter Übergang des 5-Ringes in den 6-Ring hervorgeht, d. h. des Homo-β-oxy-thionaphthens (I bzw. II), zu versuchen. Sie gelang auf zwei Wegen, nämlich durch Ringschluß des Chlorids der schon bekannten S-Benzyl-thioglykolsäure, C₆H₅.CH₂.S.CH₂.CO.Cl, mittels Aluminiumchlorids und durch Kondensation der S-Benzyl-thioglykol-*o*-carbonsäure mittels Essigsäure-anhydrids, wobei im letzteren Fall die *O*-Acetylverbindung des Homo-β-oxy-thionaphthens entsteht.



Das Homo-β-oxy-thionaphthen verhält sich fast durchgängig anders als das β-Oxy-thionaphthen und reagiert meistens in der Keto-Form, wodurch die Bezeichnung als 4-Keto-iso-thiochroman in Anlehnung an

⁹⁾ B. 44, 2465 [1911]. ¹⁰⁾ B. 41, 1644 [1908].

¹¹⁾ Darstellung: Schönberg und Malchow, B. 55, 3752 [1922].

¹⁾ Infolge des leider frühzeitigen Todes meiner begabten Mitarbeiterin konnte die Untersuchung nicht so weit, wie ursprünglich beabsichtigt war, fortgeführt werden.

²⁾ B. 43, 3220 [1910]. ³⁾ B. 46, 1903 [1913].

Lesser.